

OIL-IN-WATER EMULSION COMPOSITION AND OIL-IN-WATER EMULSIFIER

Publication number: WO9744001 (A1)

Publication date: 1997-11-27

Inventor(s): ISHIWATARI MASAOKI [JP]; MOCHIZUKI MIYOKO [JP]; TAKAHASHI HIDEKI [JP]; ITO KENZO [JP] +

Applicant(s): SHISEIDO CO LTD [JP]; ISHIWATARI MASAOKI [JP]; MOCHIZUKI MIYOKO [JP]; TAKAHASHI HIDEKI [JP]; ITO KENZO [JP] +

Classification:






- international: *A61K8/04; A61K8/06; A61K8/34; A61K8/58; A61K8/63; A61K8/891; A61K8/92; A61Q1/02; A61Q1/10; A61Q17/04; A61Q19/00; A61K8/04; A61K8/30; A61K8/72; A61K8/92; A61Q1/02; A61Q17/04; A61Q19/00; (IPC1-7): A61K7/02; A61K7/00; B01J13/00*

- European: A61K8/06; A61K8/34D; A61K8/58C; A61K8/63; A61K8/891; A61K8/92; A61K8/92C; A61K8/92F; A61K8/92H; A61Q1/02; A61Q1/10; A61Q17/04; A61Q19/00

Application number: WO1997JP01690 19970520



Priority number(s): JP19960149976 19960520; JP19970014608 19970110

Also published as:

 US6074652 (A)
 TW522018 (B)
 JP3664734 (B2)
 EP0846461 (A1)
 EP0846461 (A4)

more >>

Cited documents:

 JP4124117 (A)
 JP4368313 (A)

Abstract of WO 9744001 (A1)

An oil-in-water emulsion composition comprising an alpha -monoalkyl glyceryl ether, a wax, and a silicone oil, wherein the silicone oil accounts for not less than 10 % by weight of the oil phase excluding the alpha -monoalkyl glyceryl ether and the wax. The composition can offer excellent emulsion stability and excellent feel in use.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | | | | | | | |
|--|----------------------|--|----------------------|----|------------|----------------------|----|--|
| <p>(51) 国際特許分類6 A61K 7/02, 7/00, B01J 13/00</p> | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号 WO97/44001</p> <p>(43) 国際公開日 1997年11月27日(27.11.97)</p> | | | | | | |
| <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP97/01690</p> <p>(22) 国際出願日 1997年5月20日(20.05.97)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平8/149976</td> <td>1996年5月20日(20.05.96)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平9/14608</td> <td>1997年1月10日(10.01.97)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 資生堂(SHISEIDO CO., LTD.)(JP/JP) 〒104-10 東京都中央区銀座7丁目5番5号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ)</p> <p>石渡正昭(ISHIWATARI, Masaaki)(JP/JP) 望月美代子(MOCHIZUKI, Miyoko)(JP/JP) 高橋秀企(TAKAHASHI, Hideki)(JP/JP) 伊藤健三(ITO, Kenzo)(JP/JP) 〒223 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株式会社 資生堂 第一リサーチセンター内 Kanagawa, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 岩橋祐司(IWAHASHI, Yuji) 〒221 神奈川県横浜市神奈川区東神奈川1-11-8 Kanagawa, (JP)</p> | | 特願平8/149976 | 1996年5月20日(20.05.96) | JP | 特願平9/14608 | 1997年1月10日(10.01.97) | JP | <p>(81) 指定国 AU, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> |
| 特願平8/149976 | 1996年5月20日(20.05.96) | JP | | | | | | |
| 特願平9/14608 | 1997年1月10日(10.01.97) | JP | | | | | | |
| <p>(54)Title: OIL-IN-WATER EMULSION COMPOSITION AND OIL-IN-WATER EMULSIFIER</p> <p>(54)発明の名称 水中油型乳化組成物及び水中油型乳化剤</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An oil-in-water emulsion composition comprising an α-monoalkyl glyceryl ether, a wax, and a silicone oil, wherein the silicone oil accounts for not less than 10 % by weight of the oil phase excluding the α-monoalkyl glyceryl ether and the wax. The composition can offer excellent emulsion stability and excellent feel in use.</p> | | | | | | | | |

(57) 要約

αーモノアルキルグリセリルエーテルと、ワックス類と、シリコーン油とを含有し、シリコーン油がαーモノアルキルグリセリルエーテルと、ワックス類を除く油相中の10重量%以上であることを特徴とする水中油型乳化組成物。優れた乳化安定性と使用感を得ることができる。

参考情報

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を特定するために使用されるコード

| | | | | | | | |
|----|--------------|----|-------------|----|-------------------|----|------------|
| AL | アルバニア | ES | スペイン | LR | リベリア | SG | シンガポール |
| AM | アルメニア | FI | フィンランド | LS | レソト | SI | スロヴェニア |
| AT | オーストリア | FR | フランス | LT | リトアニア | SK | スロヴァキア共和国 |
| AU | オーストラリア | GA | ガボン | LV | ラトヴィア | SL | シエラレオネ |
| AZ | アゼルバイジャン | GB | 英国 | MD | モルドヴァ共和国 | SN | セネガル |
| BA | ボスニア・エルツェゴビナ | GE | グルジア | MG | マダガスカル | SZ | スワジランド |
| BB | バルバドス | GH | ガーナ | MK | マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TD | チャード |
| BE | ベルギー | GN | ギニア | ML | マリ | TG | トーゴ |
| BF | ブルキナ・ファソ | GR | ギリシャ | MN | モンゴル | TJ | タジキスタン |
| BG | ブルガリア | HU | ハンガリー | MR | モリタニア | TM | トルクメニスタン |
| BJ | ベナン | ID | インドネシア | MW | マラウイ | TR | トルコ |
| BR | ブラジル | IE | アイルランド | MX | メキシコ | TT | トリニダード・トバゴ |
| BY | ベラルーシ | IL | イスラエル | NE | ニジェール | UA | ウクライナ |
| CA | カナダ | IS | アイスランド | NL | オランダ | UG | ウガンダ |
| CF | 中央アフリカ共和国 | IT | イタリア | NO | ノルウェー | US | 米国 |
| CG | コンゴ | JP | 日本 | NZ | ニュージーランド | UZ | ウズベキスタン |
| CH | スイス | KE | ケニア | PL | ポーランド | VN | ヴェトナム |
| CI | コート・ジボアール | KG | キルギスタン | PT | ポルトガル | YU | ユーゴスラビア |
| CM | カメルーン | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | RO | ルーマニア | ZW | ジンバブエ |
| CN | 中国 | KR | 大韓民国 | RU | ロシア連邦 | | |
| CU | キューバ | KZ | カザフスタン | SD | スーダン | | |
| CZ | チェッコ共和国 | LC | セントルシア | SE | スウェーデン | | |
| DE | ドイツ | LI | リヒテンシュタイン | | | | |
| DK | デンマーク | LK | スリランカ | | | | |
| EE | エストニア | | | | | | |

明 細 書

水中油型乳化組成物及び水中油型乳化剤

本出願は、１９９６年５月２０付け出願の日本国特許出願平成８年第１４９９７６号、１９９７年１月１０日付け出願の日本国特許出願平成９年第１４６０８号の優先権を主張しており、ここにおり込まれるものである。

[技術分野]

本発明は水中油型乳化組成物及び水中油型乳化剤、特に長期安定性及び使用感触の改善に関する。

[背景技術]

一般に、水中油型乳化組成物を得ようとする場合、乳化剤として非イオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤または両性界面活性剤から選ばれた界面活性剤が使用されるが、これらの界面活性剤により十分な乳化力、安定性を得ようとすると、その使用量が増大し、べたつきなどの使用感の悪化をきたす。また、使用性改善のためシリコーン油の配合なども考えられるが、通常の場合、シリコーン油の配合はむしろ乳化安定性を阻害する傾向にあり、使用感の改善を行うことはきわめて困難であった。

[発明の開示]

本発明は前記従来技術の課題に鑑みなされたものであり、その第一の目的は、使用性が良好でしかも長期安定性及び使用感触に優れた水中油型乳化組成物及び水中油型乳化剤を提供することにある。

また、本発明の第二の目的は、保湿剤を比較的大量に配合しても、使用性を悪化させることがなく、長期安定性を得ることのできる水中油型乳化組成物を提供することにある。

また、本発明の第三の目的は、耐水性に優れた紫外線防止機能を有する水中油型乳化組成物を提供することにある。

前記目的を達成するため本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、 α -モノアルキルグリセリルエーテルとワックス類とシリコーン油を配合することにより、長期安定性及び使用感触に優れた水中油型乳化組成物が得られ、また優れた水中油型乳化剤として機能することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明にかかる水中油型乳化組成物は、 α -モノアルキルグリセリルエーテルと、ワックス類と、シリコーン油とを含有し、

シリコーン油が α -モノアルキルグリセリルエーテルとワックス類を除く油相中の10重量%以上であることを特徴とする。

また、本発明において、実質的に界面活性剤を含まないことが好適である。

また、さらに、高級アルコールを含有することが好適である。

また、さらに、水溶性高分子を含有することが好適である。

また、 α -モノアルキルグリセリルエーテルの配合量が0.2～15重量%であることが好適である。

また、ワックス類の配合量が0.2～20重量%であることが好適である。

さらに、 α -モノアルキルグリセリルエーテルのアルキル基は直鎖アルキル基であることが好適であり、特にバチルアルコールが最適である。

また、ワックス類が動植物ワックスであることが好適であり、特に蜜ロウ、キャンデリラロウ、木ロウ、コレステロール、フィトステロール及びそれらの誘導体であることが最適である。

本発明にかかる水中油型乳化剤は、 α -モノアルキルグリセリルエーテルと、ワックス類と、シリコーン油からなることを特徴とする。

また、本発明にかかる水中油型乳化組成物は、前記必須成分である α -モノアルキルグリセリルエーテルと、ワックス類と、シリコーン油とともに、保湿剤とを含有し、かつ保湿剤が組成物全量中の15重量%以上であることを特徴とする。

また、保湿剤の配合量が35重量%以下であることが好適である。

また、保湿剤がグリセリン、果糖、トリメチルグリシン、乳酸ナトリウム、ピロリドンカルボン酸ソーダからなる群より選択される一種又は二種以上であることが最適である。

また、本発明にかかる水中油型乳化組成物は、前記必須成分である α -モノア

ルキルグリセリルエーテルと、ワックス類と、シリコーン油とともに、紫外線防止剤および皮膜剤が含まれることを特徴とする。

また、皮膜剤の配合量は、0.01～50重量%であることが好適である。

また、本発明において、粉体が5%以上含まれるメーキャップ化粧料であることが好適である。

[図面の簡単な説明]

図1は、本発明による乳化機構の説明図であり、同図(A)は70℃付近での状態、同図(B)は50℃付近での状態、同図(C)は室温での状態をそれぞれ示す。

図2は、本発明のバチルアルコール、ビーズワックス、ベヘニルアルコールの配合量比による乳化安定性を示す相図である。

[発明を実施するための最良の形態]

以下、本発明の発明の実施の形態をさらに詳細に説明する。

本発明においては、本来水中油型での乳化が困難なワックス及びシリコーン油を用いて、 α -モノアルキルグリセリルエーテルにより水中油型乳化を行っている。

すなわち、下記表1に示す各組成物を調製し、その長期乳化安定性、化粧料としての使用感触について検討を行った。なお、評価は40℃で1ヶ月間保存した組成物を用いて、以下の基準に従って行った。

[評価基準]

(長期安定性)

- ：油あるいは水の分離が全く認められなかった
- △：油あるいは水の分離がわずかに認められる
- ×：油あるいは水の分離が明確に認められる

(使用感触)

- ◎：被験者の80%以上が良好と認める

○：被験者の50%以上80%未満が良好と認める

△：被験者の30%以上50%未満が良好と認める

×：被験者の30%未満が良好と認める

表 1

| 試験例 | 1-1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|------------------|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| A. 水相 | | | | | | | | | | | | |
| イオン交換水 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| B. 油相 | | | | | | | | | | | | |
| 液状油分 | | | | | | | | | | | | |
| デカメチルシクロペンタシロキサン | 30 | 45 | - | - | 30 | 30 | 45 | 45 | - | - | - | - |
| 流動パラフィン | - | - | 45 | - | - | - | - | - | 45 | 45 | - | - |
| ワックス | | | | | | | | | | | | |
| ミツロウ | 15 | - | - | 45 | 15 | 15 | - | - | - | - | 45 | 45 |
| バチルアルコール | 5 | 5 | 5 | 5 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| ステアリン酸モノグリセリド | - | - | - | - | 5 | - | 5 | - | 5 | - | 5 | - |
| ポリエーテルシリコーン | - | - | - | - | - | 5 | - | 5 | - | 5 | - | 5 |
| 長期安定性 | ○ | × | × | × | × | △ | × | △ | △ | × | ○ | △ |
| 使用感触 | ◎ | - | - | - | - | ○ | - | ○ | △ | - | × | × |

<製法>

常法に従い、水相及び油相をそれぞれ70℃に加温し、水相を油相に徐々に添加して乳化機で乳化する。その後、該混合物を室温まで放冷して組成物を得る。

<結果>

上記表1において、試験例2, 3, 4より明らかなように、油相としてデカメチルシクロペンタシロキサン（シリコーン油）、流動パラフィン（その他油分）、ミツロウ（ワックス）をそれぞれ単独で用いた場合には、バチルアルコールを用いた場合にも長期安定性が得られない。

また、試験例5, 6より明らかなように、デカメチルシクロペンタシロキサン及びミツロウの両者を用いた場合であっても、一般的な界面活性剤であるステア

リン酸モノグリセリドを用いた場合には長期安定性に欠け、ポリエーテルシリコーン（シリコーン系界面活性剤）を用いた場合には、乳化安定性はやや向上するものの未だ十分ではなく、使用感触も改善の余地が残されている。

試験例 7, 8 より、油相としてデカメチルシクロペンタシロキサンを用いた場合には、通常の界面活性剤ではなく、ポリエーテルシリコーンなどを用いることで乳化安定性の改善が図られるが、安定性、使用感触ともに不十分である。

試験例 9, 10 より、油相として流動パラフィンを用いた場合には、ステアリン酸モノグリセリドの使用によりある程度の安定性が得られるが、使用感触は不十分であり、さらに試験例 11, 12 も同様の傾向を示す。

これに対し、試験例 1 では、デカメチルシクロペンタシロキサン、ミツロウ及びバチルアルコールという、それぞれではほとんど界面活性作用を有しない組み合わせを用いると、乳化の長期安定性が著しく良好となり、しかもクリームとした場合などの使用感触が良好となることが理解される。

本発明者らがこの特異的な現象について検討を進めたところ、図 1 に示すような乳化モデルが想定された。

すなわち、高温下で油相 10 と水相 12 が混合された状態では、油中水型の乳化状態となっており、一部の α -モノアルキルグリセリルエーテルは水滴の界面に存在し、粗大エマルションが形成されている（図 1（A））。

これを徐々に冷却すると、50℃付近で混晶を生成すると共に転相し（図 1（B））、界面張力の低下により室温では水中油型の微細エマルションが生成し、層状構造をもつ結晶膜が生成され、乳化エマルションが安定化する（図 1（C））。

本発明で用いる α -モノアルキルグリセリルエーテルはアルキル基が炭素数 8 ～ 24 の直鎖アルキル基、炭素数 8 ～ 24 の分岐アルキル基のいずれのものでもよく、例えば、バチルアルコール、キミルアルコール等が挙げられる。中でも、アルキル基が炭素数 8 ～ 24 の直鎖アルキル基であることが好ましく、特にバチルアルコールが好ましい。

この α -モノアルキルグリセリルエーテルは、界面活性能が低く、水中油型乳化組成物を得るための乳化剤として単独で用いられることはほとんどない。したがって、実質的には、界面活性剤としてではなく、乳化の安定化剤、使用改善剤

として一般によく用いられている。

しかしながら、その構造は界面活性剤と近似することもあり、本発明者らはその構造に着目して、 α -モノアルキルグリセリルエーテルによる乳化について検討を行い、一定条件下において乳化剤としても十分に機能しうることを見出したものである。

本発明で用いるワックス類は、動植物ワックス或いは合成のワックスである。

動植物ワックスとしては、例えば、キャンデリラロウ、カルナバロウ、蜜ロウ、木ロウ、硬質ラノリン、綿ロウ、イボタロウ、コレステロール、フィトステロール及びそれらの誘導体等が挙げられ、また、ヒマシ油、大豆油、アボガド油、オリーブ油、マカデミアナッツ油、トウモロコシ油、綿実油、パーム油、ツバキ油、牛脂等の硬化油が挙げられる。また、合成のワックスとしてはシンクロワックス ERL-C、シンクロワックス HR-C（共にクロージャパン社製）等が挙げられる。

これらのワックス類のうち、動植物ワックスを用いることが好ましく、特に、蜜ロウ、キャンデリラロウ、木ロウ、コレステロール、フィトステロール及びそれらの誘導体であることが好ましい。

本発明で用いるシリコーン油は直鎖構造、環状構造のどちらのものでもよく、また、揮発性、不揮発性いずれのものも用いることが可能である。具体的には、例えば、ジメチルポリシロキサン（粘度：6 c s、100 c s）、デカメチルシクロペンタシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン等が挙げられる。

本発明は、前記 α -モノアルキルグリセリルエーテルと共に、ワックス類と、シリコーン油を含む条件下で初めて良好な水中油型の乳化を図ることが可能となったのである。

この場合、 α -モノアルキルグリセリルエーテルと、ワックス類と、シリコーン油は油相中に添加して用いることが可能である。また、 α -モノアルキルグリセリルエーテルと、ワックス類と、シリコーン油をそれらのみであらかじめ均一に混合して、これを水中油型乳化剤として他の油相及び水相に混合して用いることも可能である。

なお、本発明において、 α -モノアルキルグリセリルエーテルは一種又は二種

以上を選択して配合することが可能であり、その配合量は0.2～15重量%、好ましくは0.3～10重量%である。0.2重量%以下では、十分な乳化安定性を得ることはできない。また、乳化安定性は配合量の増加とともに良好になるが、15重量%を越えると使用感の改善が不十分なものになってしまう。

また、本発明において、ワックス類は一種又は二種以上を選択して配合することが可能であり、その配合量は0.2～20重量%、好ましくは0.3～15重量%である。0.2重量%以下では、十分な乳化安定性が不十分となる。また、乳化安定性は配合量の増加とともに良好になるが、20重量%を越えると使用感の改善が不十分なものになってしまう。

また、本発明において、シリコーン油は一種又は二種以上を選択して配合することが可能であり、その配合量の増加に伴い乳化安定性は改善されるが、 α -モノアルキルグリセリルエーテルとワックス類を除いた油相全体に対し、シリコーン油の占める割合は10重量%以上、好ましくは15重量%以上である。シリコーン油の占める割合が10重量%以下であると、良好な水中油型の乳化を図ることができない。

次に、本発明者らは表2に示す、より具体的な水中油型乳化クリームを調整し、その長期安定性、使用感触の評価を行った。

結果を共に表2に示す。

表2

| 試験例 | 1-13 | 1-14 | 1-15 | 1-16 | 1-17 | 1-18 |
|-------------------|------|------|------|------|------|------|
| A. 水相 | | | | | | |
| イオン交換水 | 49.7 | 49.7 | 49.7 | 49.7 | 49.7 | 49.7 |
| ポリオキシエチレンメチルグルコシド | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| ジブチルペンタグリコール | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| フェノキシエタノール | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| カルボキシメチルセルロース | — | — | — | 1.5 | — | — |
| シクロデキストリン | — | — | — | 1.5 | — | — |
| B. 油相 | | | | | | |
| デカメチルシクロペンタシロキサン | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | — |
| 流動パラフィン | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 20.0 |

| | | | | | | |
|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| ホホバ油 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 15.0 |
| バチルアルコール | 3.0 | — | — | — | 3.0 | 3.0 |
| ステアリン酸モノグリセリド | — | 3.0 | 3.0 | — | — | — |
| 蜜ロウ | 2.0 | 2.0 | — | 2.0 | — | 2.0 |
| 固形パラフィン | — | — | 2.0 | — | — | — |
| 長期安定性 | ○ | × | × | △ | × | × |
| 使用感触 | ◎ | — | — | △ | — | — |

<製法>

70℃に加熱した水相を70℃に加熱した油相中に添加して乳化し、30℃まで攪拌冷却して水中油型乳化組成物を調製した。

表2より明らかなように、乳化剤として既知の界面活性剤であるステアリン酸モノグリセリドを用いると（試験例14、15）、乳化安定性が低く、40℃で1ヶ月放置した場合には、油相と水相とが分離してしまう。また、シクロデキストリンとカルボキシメチルセルロースを乳化剤として用いた場合（試験例16）も、安定性が低く、油相と水相の分離が認められる。

また、乳化剤としてバチルアルコールを用いた場合であっても、ワックス類を配合しないと（試験例17）、安定性が低く、40℃で1ヶ月放置した場合には、油相と水相とが分離してしまう。

さらに、油相としてシリコーン油を配合しない場合には（試験例18）、製造段階において、安定な水中油型乳化組成物を得ることができなかった。

一方、乳化剤としてバチルアルコールを用い、動植物ワックスである蜜ロウ、デカメチルシクロペンタシロキサンを配合した本発明の水中油型乳化組成物（試験例13）は、長期安定性に優れ、しかも使用感触が良好な組成物であった。

したがって、本発明の水中油型乳化組成物によれば、乳化粒子の長期安定性に優れ、しかも使用感触のよい水中油型乳化組成物となることが示唆される。

シリコーン油の配合量

上記検討を進めるうちに、本発明者らは配合するシリコーン油の α -モノアルキルグリセリルエーテルとワックス類とを除く全油相中に占めるシリコーン油の割合が水中油型の乳化に大きな影響を与えることを見出した。

そこで、本発明者らは表3に示すような試験を行い、その間系について検討を行った。なお、表中のシリコーン油の割合とは、 α -モノアルキルグリセリルエーテルと、ワックス類を除いた全油相中にしめるシリコーン油の重量%を示す。

評価は、乳化については、下記の基準に従い、また、長期安定性及び使用感触は、表1と同様の方法で評価した。

[評価基準]

(乳化)

◎：直径1～2 μ の乳化粒子が形成された

○：直径2～5 μ の乳化粒子が形成された

△：直径5～8 μ の乳化粒子が形成された

×：乳化されなかった。

表 3

| 試験例 | 1-19 | 1-20 | 1-21 | 1-22 | 1-23 | 1-24 | 1-25 | 1-26 | 1-27 |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| A. 水相 | | | | | | | | | |
| イオン交換水 | 75.8 | 75.4 | 74.9 | 74.1 | 73.4 | 71.6 | 60.2 | 65.9 | 60.9 |
| 1,3ブチレングリコール | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| グリセリン | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| メチルパラベン | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| B. 油相 | | | | | | | | | |
| デカメチルシクロ | | | | | | | | | |
| ペンタシロキサン | 0.1 | 0.5 | 1.0 | 1.8 | 2.5 | 4.3 | 6.7 | 10.0 | 15.0 |
| 流動パラフィン | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| ホホバ油 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| バチルアルコール | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 蜜ロウ | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| シリコーン油の割合 | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| 乳化 | × | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 長期安定性 | — | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 使用感触 | — | — | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |

上記結果より明らかなように、シリコーン油の割合が1重量%では乳化されなかった。また、5重量%では、乳化はされるものの微細な乳化粒子を得ることが

できなかった。

一方、シリコーン油を10重量%配合すると、直径5 μ 以下の乳化粒子を得ることができ、さらに、15重量%以上配合すると、直径2～3 μ の微細な乳化粒子を得ることが可能である。

したがって、本発明においては、シリコーン油が α -モノアルキルグリセリルエーテルとワックス類とを除く油相中に、10重量%以上含まれることが必要であり、特に、15重量%以上含まれることが好ましい。

α -モノアルキルグリセリルエーテルの配合量

次に α -モノアルキルグリセリルエーテルの配合量について検討を行った。

処方と結果を表5に示す。

表5

| 試験例 | 1-28 | 1-29 | 1-30 | 1-31 | 1-32 | 1-33 | 1-34 | 1-35 | 1-36 |
|--------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| A. 水相 | | | | | | | | | |
| イオン交換水 | 67.8 | 67.7 | 67.6 | 67.4 | 66.9 | 62.9 | 57.9 | 52.9 | 47.9 |
| 1,3ブチレングリコール | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| グリセリン | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| メチルパラベン | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| B. 油相 | | | | | | | | | |
| デカメチルシクロ | | | | | | | | | |
| ペンタシロキサン | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 流動パラフィン | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| ホホバ油 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| バチルアルコール | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 0.5 | 1.0 | 5.0 | 10.0 | 15.0 | 20.0 |
| 蜜ロウ | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 長期安定性 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 使用感触 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | △ |

上記結果より明らかなように、バチルアルコールの配合量が0.1重量%では乳化安定性が不十分である。一方、バチルアルコールを20重量%配合すると使用感触が悪くなってしまう。

したがって、好適な α -モノアルキルグリセリルエーテルの配合量は、0.2～15重量%、より好ましくは0.3～10重量%である。

ワックス類の配合量

さらにワックス類の配合量について検討を行った。

処方と結果を表 6 に示す。

表 6

| 試験例 | 1-37 | 1-38 | 1-39 | 1-40 | 1-41 | 1-42 | 1-43 | 1-44 | 1-45 |
|----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| A. 水相 | | | | | | | | | |
| イオン交換水 | 67.8 | 67.7 | 67.6 | 66.9 | 62.9 | 57.9 | 52.9 | 47.9 | 42.9 |
| 1,3ブチレングリコール | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| グリセリン | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| メチルパラベン | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| B. 油相 | | | | | | | | | |
| デカメチルシクロ ペンタシロキサン | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 流動パラフィン | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| ホホバ油 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| バチルアルコール | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 蜜ロウ | 0.1 | 0.2 | 0.3 | 1.0 | 5.0 | 10.0 | 15.0 | 20.0 | 25.0 |
| 長期安定性 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 使用感触 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | △ |

上記結果より明らかなように、蜜ロウの配合量が 0.1 重量%では乳化安定性が不十分である。一方、蜜ロウを 2.5 重量%配合すると使用感触が悪くなってしまう。

したがって、好適なワックス類の配合量は、0.2～2.0 重量%、より好ましくは 0.3～1.5 重量%である。

高級アルコール及び水溶性高分子の配合

図 2 は、下記表 7 の処方に基づき調整した、クリームを用いて行った乳化実験の結果である。

表 7

(油相)

デカメチルシクロペンタシロキサン
スクワラン

32.0 重量%
4.0

| | |
|-------------------------|---------|
| テトラ-2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリット | 4. 0 |
| バチルアルコール | * |
| ビーズワックス | * |
| ベヘニルアルコール | * |
| (水相) | |
| グリセリン | 3. 0 |
| 1, 3-ブチレングリコール | 5. 0 |
| フェノキシエタノール | 0. 3 |
| イオン交換水 | 46. 665 |
| カルボキシビニルポリマー | 0. 025 |
| 苛性カリ | 0. 01 |

なお、*で示したバチルアルコール、ビーズワックス及びベヘニルアルコールの配合量は、これらの配合量の比が図2で示される比率であり、配合量の合計が5重量%となる様に調整した。

ベヘニルアルコールの比率が高くなると、乳化剤として機能するバチルアルコールと、ビーズワックスの量が相対的に低くなるため、乳化性が悪くなる。

また、図より明らかなように、ビーズワックスとバチルアルコールを混合した組成物では、処方によっては凝集を生じ、水中油型乳化組成物中に凝集物がでてきてしまう。そこで、このような処方においてベヘニルアルコールを加えると凝集物が消失し、さらに水中油型の乳化が安定化することが示唆される。したがって、高級アルコールを加えることによりさらに良好な水中油型乳化組成物を得ることが可能となるのである。

なお、本発明に用いられる高級アルコールは、例えば、セチルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、2-オクチルドデカノール、ベヘニルアルコール等が挙げられる。

これらの高級アルコールは一種又は二種以上を選択して配合することが可能である。ただし、8重量%以上配合すると、使用感触が悪化するため、5重量%以下配合することが好ましい。

さらに本発明者らは高級アルコール、水溶性高分子の配合について検討を進めた。

処方と結果を表8に示す。

表 8

| 試験例 | 1-46 | 1-47 | 1-48 |
|------------------|------|------|------|
| A. 水相 | | | |
| イオン交換水 | 49.7 | 49.9 | 49.7 |
| 1, 3ブチレングリコール | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| グリセリン | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| メチルパラベン | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| カルボキシメチルセルロース | 0.2 | - | 0.2 |
| B. 油相 | | | |
| デカメチルシクロペンタシロキサン | 25.0 | 24.0 | 24.0 |
| 流動パラフィン | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| ホホバ油 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| バチルアルコール | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 蜜ロウ | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| セチルアルコール | - | 1.0 | 1.0 |
| 長期安定性 | ○ | ○ | ○ |
| 使用感触 | ◎ | ◎ | ◎ |

上記結果より明らかなように、カルボキシメチルセルロース及び又はセチルアルコールを配合した水中油型乳化組成物は、安定性及び使用感触とも優れたものである。また、該水中油型乳化組成物を顕微鏡にて観察すると、試験例 46～48 のいずれもが、試験例 13 よりも乳化粒子が細かく $1\mu\text{m}$ 以下であり、さらに安定に保たれていることが示唆される。

本発明において水溶性高分子は、乳化粒子の分離を防止するので、さらに高い長期安定性を有する水中油型乳化組成物を得ることが可能である。

本発明に用いられる水溶性高分子としては、天然高分子、半合成高分子、合成高分子が好適に用いられる。天然高分子としては、例えば、グアーガム、ローカストビーガム、クインスシード、カラギーナン、ガラクトン、アラビアガム、トラガカントガム、ペクチン、マンアン、デンプン、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、ガードラン等の多糖類系天然高分子が挙げられる。また、半合成高分子としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系の半

合成高分子や、アルギン酸塩等のアルギン酸系半合成高分子が挙げられる。合成高分子としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸ソーダ等が挙げられる。

これらの水溶性高分子は、一種又は二種以上を選択して配合することが可能である。ただし、5重量%以上配合すると、べたつき等が生じ、使用感触が悪化してしまうため、3重量%以下配合することが好ましい。

メーキャップ化粧品への応用

粉体を5%以上含むようないわゆるメーキャップ化粧品は、塗布後も長時間にわたり肌上に残ることが要求され、一般的な栄養クリームなどとは異なり、皮脂などによる化粧崩れは外観を著しく害する場合がある。

このため、ファンデーションなどのメーキャップ化粧品では、耐水性、耐油性が要求されている。

一方、メーキャップ化粧品には固形のものも多いが、使用性などの観点から液状の乳化型メーキャップ化粧品も汎用され、これらは元々相当量の界面活性剤を含むため、塗布面上で水、汗などに接触すると再乳化し、化粧崩れの原因となってしまうことが知られている。

そこで本発明者らは、界面活性剤を実質的に用いずに乳化を行うことのできる本発明をメーキャップ化粧品に応用することを検討した。

耐水性

<評価方法>

評価専門パネル20名により、各試料を塗布し、6時間後に化粧持ちの評価を行った。

<評価基準>

| | |
|-------------------|-----|
| 20名中16名以上が良好と回答した | : ◎ |
| 20名中12名以上が良好と回答した | : ○ |
| 20名中6名以上が良好と回答した | : △ |
| 20名中6名未満が良好と回答した | : × |

表9

| 試験例 | 1-49 | 1-50 | 1-51 | 1-52 | 1-53 | 1-54 |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| A. 水相 | | | | | | |
| イオン交換水 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 | 40.0 |
| タルク | 14.93 | 14.93 | 14.93 | 14.93 | 14.93 | 14.93 |
| 二酸化チタン | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| 酸化鉄 (赤) | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 | 0.02 |
| 酸化鉄 (黄) | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 | 0.04 |
| 酸化鉄 (黒) | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 0.01 |
| B. 油相 | | | | | | |
| デカメチルシクロペンタシロキサン | 25.0 | 25.0 | 27.0 | 25.0 | - | - |
| 流動パラフィン | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 20.0 | 20.0 |
| ホホバ油 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 15.0 | 15.0 |
| バチルアルコール | 3.0 | - | - | - | 3.0 | 3.0 |
| ステアリン酸モノグリセリド | - | 3.0 | 3.0 | - | 2.0 | - |
| 蜜ロウ | 2.0 | 2.0 | - | 2.0 | - | 2.0 |
| 安定性 | ○ | × | ○ | × | △ | △ |
| 使用感触 | ◎ | ○ | △ | × | △ | △ |
| 化粧持ち | ○ | △ | × | - | × | - |

前記表 9 より明らかなように、乳化に長期安定性を考慮しないとしても、ステアリン酸モノグリセリドなどの一般的な乳化剤を用いた場合には化粧持ちが悪く、一方バチルアルコールを用いた場合には、シリコーン油、ワックスが共存しない限り、良好な乳化を行うことはできない。

以上のように、一般の乳化剤を用いたメーキャップ化粧料では、単に安定性に問題があるばかりでなく、塗布後の化粧持ちにも問題がある。

これに対し、本発明にかかる組成物を基剤に用いた場合には、優れた化粧持ちを得ることができる。

配合例 1-1 クリーム

A. 水相

| | |
|-------------|----------|
| イオン交換水 | 34.2 重量% |
| ジプロピレングリコール | 5.0 |
| マルチトール | 5.0 |

| | |
|------------|------|
| グリセリン | 5. 0 |
| ポリビニルアルコール | 0. 2 |
| エチルアルコール | 5. 0 |
| フェノキシエタノール | 0. 5 |
| エデト酸三ナトリウム | 0. 1 |

B. 油相

| | |
|-------------------|-------|
| オクタメチルシクロテトラシロキサン | 30. 0 |
| ジメチルポリシロキサン | 3. 0 |
| ホホバ油 | 1. 0 |
| 2-エチルヘキサン酸セチル | 3. 0 |
| ワセリン | 2. 0 |
| ベヘニルアルコール | 0. 5 |
| バチルアルコール | 1. 0 |
| キミルアルコール | 0. 5 |
| キャンデリラロウ | 1. 0 |
| 木ロウ | 3. 0 |

合計：100. 0重量%

[製法]

70℃に加温した水相を、70℃に加温した油相中に徐々に添加して乳化し、30℃まで、攪拌冷却してクリームを得た。

(評価) 安定性：○、 使用感触：○

配合例1-2 ファンデーション

A. 水相

| | |
|----------------|----------|
| イオン交換水 | 37. 4重量% |
| エリスリトール | 3. 0 |
| ポリエチレングリコール400 | 2. 0 |
| 1, 3-ブチレングリコール | 5. 0 |
| キサンタンガム | 0. 1 |

| | |
|-------------|--------|
| フェノキシエタノール | 0. 2 |
| メタリン酸ナトリウム | 0. 1 |
| 西洋鋸草抽出液 | 5. 0 |
| ヒアルロン酸ナトリウム | 0. 1 |
| タルク | 14. 93 |
| 二酸化チタン | 5. 0 |
| 酸化鉄（赤） | 0. 02 |
| 酸化鉄（黄） | 0. 04 |
| 酸化鉄（黒） | 0. 01 |

B. 油相

| | |
|-----------------------|-------|
| デカメチルシクロペンタシロキサン | 10. 0 |
| 2-エチルヘキサン酸トリグリセリル | 5. 0 |
| 流動パラフィン | 3. 0 |
| パーフルオロポリメチルイソプロピルエーテル | 2. 0 |
| セタノール | 1. 0 |
| キミルアルコール | 3. 0 |
| 硬質ラノリン | 1. 0 |
| シンクロワックス ERL-C | 1. 0 |
| 硬化大豆油 | 1. 0 |
| 酢酸トコフェロール | 0. 1 |

合計：100. 0重量%

[製法]

配合例1-1と同様の方法で、ファンデーションを得た。

(評価) 安定性：○、 使用感触：○

配合例1-3 マスカラ

A. 水相

| | |
|-------------|----------|
| イオン交換水 | 55. 7重量% |
| ジプロピレングリコール | 3. 0 |

| | |
|---------------|------|
| ジグリセリン | 2. 0 |
| カルボキシメチルセルロース | 0. 2 |
| メチルパラベン | 0. 1 |
| イソプロピルアルコール | 3. 0 |
| 黒色酸化鉄 | 1. 0 |

B. 油相

| | |
|-----------------------------------|-------|
| デカメチルシクロペンタシロキサン | 2. 0 |
| イソプロピルミリスチン酸 | 10. 0 |
| ステアリルアルコール | 0. 5 |
| バチルアルコール | 4. 0 |
| α -モノ（メチル分岐ステアリル）グリセリルエーテル | 0. 5 |
| フィトステロール | 4. 0 |
| マカデミアナッツ脂肪酸コレステリル | 3. 0 |
| カルナバロウ | 1. 0 |

C. 合成樹脂エマルジョン

| | |
|---------------|-------|
| ポリ酢酸ビニルエマルジョン | 10. 0 |
|---------------|-------|

合計：100. 0 重量%

[製法]

配合例 1-1 と同様の方法でマスカラを得た。

(評価) 安定性：○、 使用感触：○

配合例 1-4 紫外線防御クリーム

A. 水相

| | |
|----------------|-----------|
| イオン交換水 | 45. 5 重量% |
| ソルビトール水溶液（70%） | 4. 0 |
| ジプロピレングリコール | 2. 0 |
| グルタミン酸ナトリウム | 1. 0 |
| キサントガム | 0. 05 |
| フェノキシエタノール | 0. 3 |

| | |
|--|------|
| メタリン酸ナトリウム | 0.05 |
| d1- α -トコフェロール-2-L-アスコルビン酸リン酸ジエステルカリウム塩 | 0.05 |
| 酸化チタン | 10.0 |
| B. 油相 | |
| オクタメチルシクロテトラシロキサン | 25.0 |
| 高重合メチルポリシロキサン(2)-メチルポリシロキサン溶液(20%) | 5.0 |
| オクタメトキシシンナメート | 2.0 |
| ビタミンAパルミテート | 0.05 |
| バチルアルコール | 2.0 |
| ベヘニルアルコール | 0.5 |
| キャンデリラロウ | 1.5 |
| コレステロール | 1.0 |

合計：100.0重量%

[製法]

配合例1-1と同様の方法で紫外線防御クリームを得た。

(評価) 安定性：○、 使用感触：○

配合例1-5 O/W型保湿クリーム

| | |
|-------------------------|---------|
| A. 水相 | |
| イオン交換水 | 40.0重量% |
| グリセリン | 10.0 |
| B. 油相 | |
| スクワラン | 23.0 |
| テトラ-2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリット | 7.0 |
| C. 乳化剤 | |
| バチルアルコール | 3.0 |
| キャンデリラロウ | 2.0 |
| デカメチルシクロペンタシロキサン | 15.0 |

合計 100.0 重量%

[製法]

AとBを混合した中に、均一に混合したCを加え、80℃に加熱後、40℃まで攪拌冷却してO/W型保湿クリームを得た。

(評価) 安全性：○、 使用感触：○

配合例 1-6 O/W型保湿クリーム

A. 水相

| | |
|--------|----------|
| イオン交換水 | 40.0 重量% |
| グリセリン | 10.0 |

B. 油相

| | |
|-------------------------|------|
| スクワラン | 23.0 |
| テトラ-2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリット | 7.0 |

C. 乳化剤

| | |
|----------------|------|
| バチルアルコール | 2.0 |
| 蜜ロウ | 2.0 |
| メチルフェニルポリシロキサン | 16.0 |

合計 100.0 重量%

[製法]

配合例 1-5 と同様の方法でO/W型保湿クリームを得た。

(評価) 安全性：○、 使用感触：○

配合例 1-7 O/W型保湿クリーム

A. 水相

| | |
|--------|----------|
| イオン交換水 | 40.0 重量% |
| グリセリン | 10.0 |

B. 油相

| | |
|-------------------------|------|
| スクワラン | 23.0 |
| テトラ-2-エチルヘキサン酸ペンタエリスリット | 7.0 |

C. 乳化剤

| | |
|------------------|-------|
| キミルアルコール | 3. 0 |
| 木ロウ | 2. 0 |
| デカメチルシクロペンタシロキサン | 15. 0 |

合計 100. 0 重量%

[製法]

配合例 1 - 5 と同様の方法で O/W 型保湿クリームを得た。

(評価) 安全性：○、 使用感触：○

以上説明したように、本発明の水中油型乳化組成物は、乳化剤として α -モノアルキルグリセリルエーテルと、ワックス類と、シリコーン油を配合することにより長期乳化安定性と使用感触の改善された水中油型乳化組成物を得ることができ、これらは特に化粧料として有用な水中油型乳化組成物である。

[保湿剤の配合]

保湿剤は皮膚外用剤に汎用される成分の一つであるが、一方で水中油型乳化組成物に配合した場合には、その安定性を阻害することが多く、また特に 15% 以上の大量の配合を行う場合にはべたつきを生じやすいものである。

そこで本発明者らは、大量の乳化剤を用いて乳化安定性を得るのではない本発明における保湿剤の挙動について検討を行った。

まず、本発明者らは保湿剤を多量（組成物中に 15 重量% 以上）に配合することを前提に表 10 に示す各水中油型乳化組成物を調整し、各種水中油型乳化組成物の長期安定性、使用感触及び肌質の改善効果の評価を行った。なお、評価は、前記基準に従い、肌質の改善効果については 2 週間連続使用後の肌の状態を評価した。

結果を共に表 10 に示す。

[評価基準]

(肌質の改善効果)

◎：被験者の 80% 以上に改善が認められる

○：被験者の 50% 以上 80% 未満に改善が認められる

△：被験者の30%以上50%未満に改善が認められる

×：被験者の30%未満に改善が認められる

表10

| 試験例 | 2-1 | 2-2 | 2-3 | 2-4 | 2-5 | 2-6 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|
| A. 水相 | | | | | | |
| イオン交換水 | 39.7 | 39.7 | 39.7 | 39.7 | 39.7 | 39.7 |
| グリセリン | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 |
| フェノキシエタノール | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| カルボキシメチルセルロース | — | — | — | 1.5 | — | — |
| シクロデキストリン | — | — | — | 1.5 | — | — |
| B. 油相 | | | | | | |
| デカメチルシクロヘンタシロキサン | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | — |
| 流動パラフィン | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 20.0 |
| ホホバ油 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 15.0 |
| バチルアルコール | 3.0 | — | — | — | 3.0 | 3.0 |
| ステアリン酸モノグリセリド | — | 3.0 | 3.0 | — | — | — |
| 蜜ロウ | 2.0 | 2.0 | — | 2.0 | — | 2.0 |
| 固形パラフィン | — | — | 2.0 | — | — | — |
| 長期安定性 | ○ | × | × | △ | × | × |
| 使用感触 | ◎ | — | — | △ | — | — |
| 肌質の改善 | ◎ | — | — | ○ | — | — |

上記表10を前記表2と対比すると、水相中にグリセリン（保湿剤）を20重量%と大量に配合したにも関わらず、長期安定性および使用感触はほとんど変わらず、しかもこのグリセリンの保湿効果により肌質の顕著な改善効果が観察された。

以下に、シリコーン油、 α -モノアルキルグリセリルエーテル、ワックスの配合量について検討を行った結果を示すが、いずれもグリセリンを大量に配合しているにも関わらず、前記グリセリンを少量配合の場合と遜色のないものであった。

シリコーン油の配合量

表11

| 試験例 | 2-7 | 2-8 | 2-9 | 2-10 | 2-11 | 2-12 | 2-13 | 2-14 | 2-15 |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| A. 水相 | | | | | | | | | |
| イオン交換水 | 65.8 | 65.4 | 64.9 | 64.1 | 63.4 | 61.6 | 59.2 | 55.9 | 50.9 |
| グリセリン | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 | 20.0 |
| メチルパラベン | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| B. 油相 | | | | | | | | | |
| デカメチルシクロペンタシロキサン | 0.1 | 0.5 | 1.0 | 1.8 | 2.5 | 4.3 | 6.7 | 10.0 | 15.0 |
| 流動パラフィン | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| ホホバ油 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| バチルアルコール | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 蜜ロウ | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| シリコン油の割合 | 1 | 5 | 10 | 15 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| 乳化 | × | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 長期安定性 | — | × | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 使用感触 | — | — | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 肌質の改善 | — | — | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

α -モノアルキルグリセリルエーテルの配合量

表 1 2

[illegible]

ワックス類の配合量

表 1 3

[illegible]

保湿剤の配合量

さらに本発明者らは、十分な肌質改善効果を得るための保湿剤の配合量について検討を行った。

処方と結果を表 1 4 に示す。

表 1 4

[illegible]

| | | | | | | | | | |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| バチルアルコール | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 蜜ロウ | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 長期安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ |
| 使用感触 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| 肌質の改善 | △ | △ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |

上記結果より明らかなように、保湿剤の配合量が10重量%未満であると、肌質の改善効果に改善の余地が残り、目的の水中油型乳化組成物を得ることができない。また、10重量%では乳化組成物の外観は白濁してしまう。

したがって、肌質改善のために好適な保湿剤の配合量は15重量%以上、より好ましくは20重量%以上である。なお、15重量%以上では組成物の外観は半透明となり、化粧品として好印象を与える物である。

ただし、保湿剤を35重量%以上配合すると組成物の長期安定性が悪くなるため、35重量%以下配合することが好ましい。

したがって、本発明の水中油型乳化組成物は、保湿剤を多量に配合することにより、肌質の改善効果が高く、しかも組成物の長期安定性、使用感触の優れた乳化組成物であることが示唆される。

保湿剤の検討

さらに本発明者らは、十分な肌質改善効果を得るために有効な保湿剤について検討を行った。

処方と結果を表15に示す。

表15

| 試験例 | 2-43 | 2-44 | 2-45 | 2-46 | 2-47 | 2-48 | 2-49 | 2-50 |
|---------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| A. 水相 | | | | | | | | |
| イオン交換水 | 55.9 | 55.9 | 55.9 | 55.9 | 55.9 | 55.9 | 55.9 | 55.9 |
| グリセリン | 20.0 | - | - | - | - | - | - | - |
| 果糖 | - | 20.0 | - | - | - | - | - | - |
| トリメチルグリシン | - | - | 20.0 | - | - | - | - | - |
| 乳酸ナトリウム | - | - | - | 20.0 | - | - | - | - |
| ヒドロキシカルボン酸ソーダ | - | - | - | - | 20.0 | - | - | - |
| プロピレングリコール | - | - | - | - | - | 20.0 | - | - |
| 1,3-ブチレングリコール | - | - | - | - | - | - | 20.0 | - |

| | | | | | | | | |
|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| ソルビトール | - | - | - | - | - | - | - | 20.0 |
| メチルパラベン | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| B. 油相 | | | | | | | | |
| デカメチルシクロペンタシロキサン | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 10.0 |
| 流動パラフィン | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| ホホバ油 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| バチルアルコール | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 蜜ロウ | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 長期安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ |
| 使用感触 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ |
| 肌質の改善 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ○ |

上記結果より明らかなように、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ソルビトールを配合した乳化組成物においても、肌質の改善効果は認められる。しかしながら、グリセリン、果糖、トリメチルグリシン、乳酸ナトリウム、ピロリドンカルボン酸ソーダを配合した乳化組成物においては、特に優れた肌質改善効果を示し、しかも使用感触に優れ、肌に十分なうるおいを与えることが可能である。なお、これらの保湿剤を他の保湿剤と組み合わせて用いた場合にも同等の肌質改善効果が認められた。

したがって、保湿剤としてグリセリン、果糖、トリメチルグリシン、乳酸ナトリウム、ピロリドンカルボン酸ソーダを用いることが好適であることが示唆される。

高級アルコール、水溶性高分子の配合

以下の表16に示すように、保湿剤を大量に配合した場合にも、高級アルコール、水溶性高分子の乳化安定効果、使用感改善および肌質改善効果が顕著に認められる。

表16

| | 2-51 | 2-52 | 2-53 |
|---------|------|------|------|
| A. 水相 | | | |
| イオン交換水 | 39.7 | 39.9 | 39.7 |
| グリセリン | 20.0 | 20.0 | 20.0 |
| メチルパラベン | 0.1 | 0.1 | 0.1 |

| | | | |
|------------------|------|------|------|
| カルボキシメチルセルロース | 0.2 | - | 0.2 |
| B. 油相 | | | |
| デカメチルシクロペンタシロキサン | 25.0 | 24.0 | 24.0 |
| 流動パラフィン | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| ホホバ油 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| バチルアルコール | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 蜜ロウ | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| セチルアルコール | - | 1.0 | 1.0 |
| <hr/> | | | |
| 長期安定性 | ○ | ○ | ○ |
| 使用感触 | ◎ | ◎ | ◎ |
| 肌質の改善 | ○ | ○ | ○ |
| <hr/> | | | |

配合例 2-1 ビタミンクリーム

A. 水相

| | |
|-----------|-----------|
| イオン交換水 | 19.95 重量% |
| 果糖 | 15.0 |
| トリメチルグリシン | 5.0 |
| メチルパラベン | 0.05 |

B. 油相

| | |
|----------------------------|------|
| オクタメチルシクロテトラシロキサン | 20.0 |
| デカメチルシクロペンタシロキサン | 24.5 |
| ジメチルポリシロキサン | 3.0 |
| 2-エチルヘキサン酸トリグリセリン | 5.0 |
| バチルアルコール | 2.0 |
| α-モノ（メチル分岐ステアシル）グリセリンエーテル | 0.5 |
| フィトステロール | 2.0 |
| シクロワックス ERL-C ¹ | 2.0 |
| ステアシルアルコール | 0.5 |
| ビタミンA パルミテート | 0.5 |

合計：100.0 重量%

（評価） 安定性：○、 使用感触：◎、 肌質の改善：◎

* 1 : エチレングリコール脂肪酸エステル (C : 18 ~ 30 ; クローダジャパン社製)

配合例 2-2 保湿ファンデーション

A. 水相

| | |
|------------------------------|----------|
| イオン交換水 | 25.0 重量% |
| グリセリン | 15.0 |
| トレハロース | 2.0 |
| ピロリドンカルボン酸ソーダ (50% solution) | 5.0 |
| メリロート抽出液 | 5.0 |
| マイカ | 14.93 |
| 二酸化チタン | 5.0 |
| 赤色酸化鉄 | 0.02 |
| 黄色酸化鉄 | 0.04 |
| 黒色酸化鉄 | 0.01 |

B. 油相

| | |
|-----------------------|------|
| デカメチルシクロペンタシロキサン | 16.0 |
| パーフルオロポリメチルイソプロピルエーテル | 1.0 |
| バチルアルコール | 2.5 |
| キミルアルコール | 0.5 |
| キャンデリラロウ | 2.0 |
| 木ロウ | 2.0 |
| ベヘニルアルコール | 1.0 |
| ホホバ油 | 3.0 |

合計 : 100.0 重量%

(評価) 安定性 : ○、 使用感触 : ◎、 肌質の改善 : ◎、

配合例 2-3 紫外線防御保湿クリーム

A. 水相

| | |
|--------|----------|
| イオン交換水 | 25.0 重量% |
|--------|----------|

| | |
|------------------------|------|
| グリセリン | 20.0 |
| 乳酸ナトリウム (50% solution) | 5.0 |
| エタノール | 2.0 |
| 二酸化チタン | 5.0 |
| 酸化亜鉛 | 5.0 |
| メタリン酸ナトリウム | 0.05 |

B. 油相

| | |
|--------------------------------|-------|
| オクタメチルシクロテトラシロキサン | 22.15 |
| 高重合メチルシロキサン(2)-メチルシロキサン溶液(20%) | 1.0 |
| オクタメトキシシンナメート | 8.0 |
| バチルアルコール | 2.0 |
| ベヘニルアルコール | 0.8 |
| 密ロウ | 1.5 |
| キャンデリラロウ | 1.5 |
| コレステロール | 1.0 |

合計：100.0重量%

(評価) 安定性：○、 使用感触：◎、 肌質の改善：◎、

以上説明したように、本発明の水中油型乳化組成物は、乳化剤として α -モノアルキルグリセリルエーテルと、ワックス類と、シリコーン油を配合し、水相成分に15重量%以上の保湿剤を配合することにより、高い肌質の改善効果を有し、しかも長期乳化安定性と使用感触が改善された半透明の水中油型乳化組成物を得ることができ、これらは化粧品分野において有用な水中油型乳化組成物である。

[皮膜剤及び紫外線防止剤]

一般に、日焼け止め化粧品などは暑い夏の期間中に使用されることが多く、汗や皮脂によって流れ落ちたり、あるいは海浜やプールで使用される製品の場合、水浴によって簡単に流れ落ちたのでは、実際の日焼け止め効果を十分に発揮させることができない。このため、日焼け止め化粧品においては、一般のファンデー

ションなどに要求される以上の高度の耐水性がきわめて重要な機能となる。

従来において、皮膚上での化粧料の持ちを良好とするために、耐水性に優れた油中水型乳化基剤に紫外線防止剤を配合するなどの方法が採られてきた。

しかしながら、これらの油中水型乳化基剤を日焼け止め化粧料の基剤として用いる場合、使用性に優れた系が得られにくいという欠点があった。すなわち、外相が油分であることから、のびが重く、べたつきがあり、みずみずしさに欠けるなどの問題があった。

このような使用性の問題点を改良する方法としては、外相の油分にジメチルポリシロキサンなどのシリコーンを配合するなどの手法が用いられているが、のびの重さやべたつきに関しては多少改善が見られるものの、満足できるものではなく、みずみずしさについてはほとんど感じられるものではなかった。

一方、使用時のみずみずしさを付与するため、基剤にO/W型乳化基剤を用いた場合には、乳化剤として大量に用いられる界面活性剤の影響により再乳化し、水や皮脂により容易に流れてしまい、耐水性など、持続性が優れた基剤を生成することは困難であった。

そこで本発明者らは、本発明が実質的に界面活性剤の使用を行うことなく、優れた乳化特性を有することに着目し検討を進めた。

使用性

<評価方法>

評価専門パネル20名により、各試料を塗布した後に、のび、べたつき、みずみずしさの3項目の使用性を評価した。

<評価基準>

- 20名中16名以上が良好と回答した : ◎
- 20名中12名以上が良好と回答した : ○
- 20名中6名以上が良好と回答した : △
- 20名中6名未満が良好と回答した : ×

表17

| 試験例 | 3-1 | 3-2 | 3-3 | 3-4 | 3-5 | 3-6 |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|

| | | | | | | |
|------------------|------|------|------|------|------|------|
| A. 水相 | | | | | | |
| イオン交換水 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ジブプロレングリコール | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 二酸化チタン | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| B. 油相 | | | | | | |
| デカメチルシクロペンタシロキサン | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 30.0 | — | 27.0 |
| スクワラン | — | — | — | — | 25.0 | — |
| トリメチルシロキシケイ酸 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | — | 5.0 | 5.0 |
| パラメキシ桂皮酸オクチル | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| バチルアルコール | 3.0 | — | — | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| ステアリン酸モノグリセリド | — | 3.0 | — | — | — | — |
| ステアリン酸ジグリセリド | — | — | 3.0 | — | — | — |
| ミツロウ | 2.0 | 2.0 | — | 2.0 | 2.0 | — |
| <hr/> | | | | | | |
| 長期安定性 | ○ | × | × | ○ | × | × |
| 耐水性 | ◎ | — | — | ○ | — | — |
| のびの良さ | ◎ | — | — | ◎ | — | — |
| べたつきのなさ | ◎ | — | — | ◎ | — | — |
| みずみずしさ | ◎ | — | — | ◎ | — | — |

上記表 17 より明らかなように、トリメチルシロキシケイ酸（皮膜剤）が含まれても、バチルアルコール（ α -モノアルキルグリセリルエーテル）、デカメチルシクロペンタシロキサン（シリコーン油）、ミツロウ（ワックス）の配合（試験例 3-1）により、優れた乳化安定性が得られる。

これに対し、一般の乳化剤（ステアリン酸モノグリセリド、ステアリン酸ジグリセリド）を用いた場合には、長期乳化安定性が図られなかった（試験例 3-2, 3-3）。

前記同様、バチルアルコールが含まれていても、デカメチルシクロペンタシロキサン、ミツロウのいずれかが配合されていない場合には、乳化安定性が得られない（試験例 3-5, 3-6）。

さらに、皮膜剤を含まない場合（試験例 3-4）には、やや耐水性に劣る傾向にある。

皮膜剤の配合量

さらに本発明者らは、十分な耐水性を得るための皮膜剤の配合量について検討を行った。

処方と結果を表 18 に示す。

表 18

| 試験例 | 3-7 | 3-8 | 3-9 | 3-10 | 3-11 | 3-12 |
|------------------|--------|-------|------|------|------|------|
| A. 水相 | | | | | | |
| イオン交換水 | 50 | 50 | 50 | 50 | 40 | 20 |
| ジブロピレングリコール | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 二酸化チタン | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| B. 油相 | | | | | | |
| デカメチルシクロペンタシロキサン | 29.999 | 29.99 | 29.5 | 20.0 | 10.0 | 10.0 |
| トリメチルシロキシ酸 | 0.001 | 0.01 | 0.5 | 10.0 | 30.0 | 50.0 |
| パラメキシ桂皮酸オクチル | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| バチルアルコール | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 蜜ロウ | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| 長期安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐水性 | ○ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| のびの良さ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| べたつきのなさ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |
| みずみずしさ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ |

上記結果より明らかなように、皮膜剤の配合量が 0.01 重量%未満であると、耐水性の改善効果が不十分となる。

一方、50 重量%を越えると、使用感に影響を生じる。

このため、皮膜剤の配合量は、好ましくは 0.01～50 重量%、特に好ましくは 0.5～30 重量%である。

なお、この皮膜剤の好適量は、皮膜剤の種類により大きく変化することがある。

皮膜剤の検討

さらに本発明者らは、十分な耐水性を得るために有効な皮膜剤について検討を行った。

処方と結果を表 19 に示す。

表 19

| 試験例 | 3-13 | 3-14 | 3-15 | 3-16 | 3-17 |
|-----|------|------|------|------|------|
|-----|------|------|------|------|------|

A. 水相

| | | | | | |
|-------------|----|----|----|----|----|
| イオン交換水 | 50 | 50 | 50 | 50 | 40 |
| ジブロピレングリコール | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 二酸化チタン | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |

B. 油相

| | | | | | |
|-------------------------|------|------|------|------|------|
| デカメチルシクロペンタシロキサン | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 | 25.0 |
| ポリビニルピロリドン | 5.0 | - | - | - | - |
| アクリル酸エチル/メタクリル酸エチル共重合体 | 5.0 | - | - | - | - |
| ポリ酢酸ビニル | - | - | 5.0 | - | - |
| ポリメタクリル酸メチル | - | - | - | 5.0 | - |
| ビニルメチルエーテル/マレイン酸エチル共重合体 | - | - | - | - | 5.0 |
| シクロヘキサン系アルキッド樹脂 | - | - | - | - | - |
| パラメキシ桂皮酸オクチル | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 5.0 |
| バチルアルコール | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |
| 蜜ロウ | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |

| | | | | | |
|---------|---|---|---|---|---|
| 長期安定性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐水性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| のびの良さ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| べたつきのなさ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| みずみずしさ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |

上記結果より明らかなように、各種皮膜剤により本発明の効果をを得ることができ。

以上のように、本発明において用いられる皮膜剤の配合量は、組成物中0.01～50重量%、好ましくは0.5～30重量%である。0.01重量%未満では皮膜剤の配合効果、すなわち耐水性や耐油性があまり顕著でなく、配合メリットが少ない。50重量%を越える配合量の場合、皮膜剤の皮膜感が強くなり、使用感が悪くなるデメリットを生じる。

本発明で使用される皮膜剤としては、

PVP系皮膜剤である、ポリビニルピロリドン（PVP）、PVP/ジメチルアミノエチルメタクリル酸共重合体、PVP/エイコセン共重合体、PVP/メタクリル酸エチル/メタクリル酸共重合体、PVP/ヘキサデセン共重合体、PVP/VA共重合体、PVP/ビニルアセテート/イタコン酸共重合体、スチレン/PVP共重合体など、

アクリル酸系皮膜剤である、アクリル酸エチル／アクリル酸アミド／アクリル酸共重合体、アクリル酸エチル／アクリル酸ブチル共重合体、アクリル酸エチル／メタクリル酸エチル共重合体、アクリル酸エチル／メタクリル酸共重合体、アクリル酸エチル／メタクリル酸メチル共重合体、アクリル酸オクチル／酢酸ビニル共重合体、アクリル酸オクチル／スチレン共重合体、アクリル酸ブチル／酢酸ビニル共重合体、アクリル酸ブチル／ヒドロキシメタクリル酸エチル共重合体、アクリル酸ブチル／メタクリル酸メチル共重合体、アクリル酸メトキシエチル／アクリル酸ヒドロキシエチル／アクリル酸ブチル共重合体、アクリル酸ラウリル／酢酸ビニル共重合体、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ブチル、ポリスチレンアクリル酸樹脂など、

酢酸ビニル系皮膜剤である、ポリ酢酸ビニルなど、

メタクリル酸系皮膜剤である、ポリメタクリル酸メチル、メタクリル酸メチル／アクリル酸ブチル／アクリル酸オクチル、ジエチル硫酸ビニルピロリドン／N，N’ジメチルアミノメタクリル酸共重合体など、

ビニルメチルエーテル系皮膜剤である、ビニルメチルエーテル／マレイン酸エチル共重合体、ビニルメチルエーテル／マレイン酸ブチル共重合体など、

スチレン系皮膜剤である、スチレン／メチルスチレン／インデン共重合体など、シリコン系皮膜剤である、トリメチルシロキシケイ酸などが挙げられる。。

また、本発明において紫外線防止剤としては、無機系紫外線吸収剤、有機系紫外線吸収剤の一種または二種以上を選択して配合することができる。

本発明で用いられる無機系紫外線吸収剤の配合量は0.01～30重量%、好ましくは0.5～30重量%である。

本発明で使用され得る無機系紫外線吸収剤としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化セリウム等が挙げられる。

本発明で用いられる有機系紫外線吸収剤の配合量は0.01～30重量%、好ましくは0.5～30重量%である。

本発明で使用され得る有機系紫外線吸収剤としては、

安息香酸系紫外線吸収剤であるパラアミノ安息香酸（以下PABA）、PAB

Aモノグリセリンエステル、N，N－ジブロポキシPABAエチルエステル、N，N－ジエトキシPABAエチルエステル、N，N－ジメチルPABAエチルエステル、N，N－ジメチルPABAブチルエステル等、

アントラニル酸系紫外線吸収剤であるホモメンチルーN－アセチルアントラニレート等、

サリチル酸系紫外線吸収剤である、アミルサリシレート、メンチルサリシレート、ホモメンチルサリシレート、オクチルサリシレート、フェニルサリシレート、ベンジルサリシレート、p－イソプロパノールフェニルサリシレート等、

桂皮酸系紫外線吸収剤である、オクチルシンナメート、エチルー4－イソプロピルシンナメート、メチルー2，5－ジイソプロピルシンナメート、エチルー2，4－ジイソプロピルシンナメート、メチルー2，4－ジイソプロピルシンナメート、プロピルp－メトキシシンナメート、イソプロピルーp－メトキシシンナメート、イソアミルーp－メトキシシンナメート、オクチルーp－メトキシシンナメート（2－エチルヘキシル－p－メトキシシンナメート）、2－エトキシエチルーp－メトキシシンナメート、シクロヘキシル－p－メトキシシンナメート、エチルー α －シアノ－ β －フェニルシンナメート、2－エチルヘキシル－ α －シアノ－ β －フェニルシンナメート、グリセリルモノ－2－エチルヘキサノイル－ジパラメトキシシンナメート等、

ベンゾフェノン系紫外線吸収剤である、2，4－ジヒドロキシベンゾフェノン、2，2’－ジヒドロキシ－4－メトキシベンゾフェノン、2，2’－ジヒドロキシ－4，4’－ジメトキシベンゾフェノン、2，2’，4，4’－テトラヒドロキシベンゾフェノン、2－ヒドロキシ－4－メトキシベンゾフェノン、2－ヒドロキシ－4－メトキシ－4’－メチルベンゾフェノン、2－ヒドロキシ－4－メトキシベンゾフェノン－5－スルホン酸塩、4－フェニルベンゾフェノン、2－エチルヘキシル－4’－フェニルーベンゾフェノン－2－カルボキシレート、2－ヒドロキシ－4－n－オクトキシベンゾフェノン、4－ヒドロキシ－3－カルボキシベンゾフェノンなど、

その他の紫外線吸収剤である、3－（4’－メチルベンジリデン）－d，1－カンファー、3－ベンジリデン－d，1－カンファー、ウロカニン酸、ウロカニ

ン酸エチルエステル、2-フェニル-5-メチルベンゾキサゾール、2, 2'-ヒドロキシ-5-メチルフェニルベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-t-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、ジベンザラジン、ジアニソイルメタン、4-メトキシ-4'-t-ブチルジベンゾイルメタン、5-(3, 3-ジメチル-2-ノルボルニリデン)-3-ペンタン-2-オン等が挙げられる。

配合例 3-1

A. 水相

| | |
|-------------------|----------|
| イオン交換水 | 49.65重量% |
| ポリオキシエチレンメチルグルコシド | 5.0 |
| ジブロピレングリコール | 5.0 |
| フェノキシエタノール | 0.3 |
| 二酸化チタン | 4.0 |
| エデト酸二ナトリウム | 0.05 |

B. 油相

| | |
|------------------|------|
| デカメチルシクロペンタシロキサン | 25.0 |
| トリメチルシロキシケイ酸 | 1.0 |
| パラメトキシ桂皮酸オクチル | 5.0 |
| バチルアルコール | 3.0 |
| ミツロウ | 2.0 |

<製法>

70℃に加熱した水相を、同じく70℃に加熱した油相中に添加して乳化し、30℃まで攪拌冷却して日焼け止め乳化組成物を調製した。

比較配合例 3-2

A. 水相

| | |
|------------|-------|
| イオン交換水 | 59.95 |
| ジブチレングリコール | 5.0 |
| 二酸化チタン | 4.0 |

| | |
|----------------|------|
| エデト酸二ナトリウム | 0.05 |
| トリエタノールアミン 99% | 1.0 |

B. 油相

| | |
|---------------|------|
| パラメトキシ桂皮酸オクチル | 5.0 |
| スクワラン | 10.0 |
| ワセリン | 5.0 |
| ステアリルアルコール | 3.0 |
| ステアリン酸 | 3.0 |
| グリセリルモノステアレート | 3.0 |
| ポリアクリル酸エチル | 1.0 |
| パラベン | 適量 |

<製法>

70℃に加熱した水相を、同じく70℃に加熱した油相中に添加して乳化し、30℃まで冷却して日焼け止め乳化組成物を調製した。

比較配合例 3-3

A. 水相

| | |
|------------|---------|
| イオン交換水 | 41.5重量% |
| ジブチレングリコール | 5.0 |

B. 油相

| | |
|----------------|------|
| パラメトキシ桂皮酸オクチル | 5.0 |
| スクワラン | 40.0 |
| 疎水化処理二酸化チタン | 4.0 |
| ジイソステアリン酸グリセリン | 3.0 |
| 有機変性モンモリロナイト | 1.5 |
| パラベン | 適量 |

<製法>

70℃に加熱した水相を、同じく70℃に加熱した油相中に添加して乳化し、30℃まで冷却して日焼け止め乳化組成物を調製した。

本発明の配合例 2-1 と、比較配合例 2-2, 2-3 について、前記方法および基準で耐水性、使用性を評価した。

結果を下記表に示す。

同表より明らかなように、本発明品は比較品に比べて耐水性、使用性に優れていることが理解される。

表 20

| | 耐水性 | のびの良さ | べたつきのなさ | みずみずしさ |
|---------|-----|-------|---------|--------|
| 配合例 3-1 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 3-2 | △ | ○ | △ | ◎ |
| 3-3 | ◎ | △ | △ | × |

その他の成分

また、本発明の水中油型乳化組成物に用いる油相には、前記必須及び追加分のほか、一般に化粧料の油相として配合される極性及び非極性のいずれのものでも配合でき、例えば、流動パラフィン、スクワラン、ワセリン等の炭化水素類、マカデミアナッツ油、ホホバ油、オリーブ油等の天然油脂類、パルミチン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸等の脂肪酸類、2エチルヘキサン酸グリセリル、イソプロピルミリスチン酸、2エチルヘキサン酸セチル等の合成極性油、パーフルオロポリメチルイソプロピルエーテル等のフッ素系油分等が配合できる。

本発明の水中油型乳化組成物に対する油相成分全体の配合量は0.5～70重量%が適当である。

また、 α -モノアルキルグリセリルエーテルと、ワックス類と、シリコーン油とをあらかじめ均一に混合したものは、他の油相及び水相成分に加えることにより、水中油型の乳化を図ることができ、水中油型乳化剤として有効に機能する。

なお、本発明の水中油型乳化組成物は、水相成分を一定条件下とすることでパラベン等の保存料を実質的に含むことなく、水中油型乳化組成物を長期間保存することが可能である。すなわち、配合する水を40重量%以下とし、かつ、1,3-ブチレングリコールやジプロピレングリコール等のグリコール類を5～20

重量%含む条件下で、製造上の若しくは容器上の考慮なしに長期間の保存に耐える保存料を実質的に含まない水中油型乳化組成物の提供が可能となる。

さらに、本発明にかかる水中油型乳化組成物を化粧品に用いる場合には、必要に応じて本発明の効果を損なわない範囲で、化粧品、医薬品などに一般的に用いられている各種成分を配合することができる。

このような成分としては、

ビタミンA油、レチノール、酢酸レチノールなどのビタミンA類、

リボフラビン、酪酸リボフラビン、フラビンアデニンヌクレオチド等のビタミンB2類、

ピリドキシン塩酸塩、ピリドキシンジオクタノエート等のビタミンB6類、

L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ジパルミチン酸エステル、L-アスコルビン酸-2-硫酸ナトリウム、L-アスコルビン酸リン酸エステル、DL- α -トコフェロール-L-アスコルビン酸リン酸ジエステルジカリウムなどのビタミンC類、

パントテン酸カルシウム、D-パントテニルアルコール、パントテニルエチルエーテル、アセチルパントテニルエチルエーテル等のパントテン酸類、

エルゴカルシフェロール、コレカルシフェロールなどのビタミンD類、

ニコチン酸、ニコチン酸アミド、ニコチン酸ベンジルなどのニコチン酸類、

α -トコフェロール、酢酸トコフェロール、ニコチン酸DL- α -トコフェロール、コハク酸DL- α -トコフェロール等のビタミンE類、

ビタミンP、ビオチン等の他のビタミン類、

流動パラフィン、オゾケライト、マイクロクリスタリンワックスなどの炭化水素系油分、

ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン（ベヘニン）酸、オレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ウンデシレン酸、トール酸、イソステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、エイコサペンタエン酸（EPA）、ドコサヘキサエン酸（DHA）等の高級脂肪酸、

ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、セトステアリルアルコールなどの直鎖アルコール、2-デシルテトラデシノール、ラノリン

アルコール、コレステロール、フィトステロール、ヘキシルドデカノール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノールなどの分岐鎖アルコール等の高級アルコール、

ミリスチン酸イソプロピル、オクタン酸セチル、ミリスチン酸オクチルドデシル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸ブチル、ラウリン酸ヘキシル、ミリスチン酸ミリスチル、オレイン酸デシル、ジメチルオクタン酸ヘキシルデシル、乳酸セチル、乳酸ミリスチル、酢酸ラノリン、ステアリン酸イソセチル、イソステアリン酸イソセチル、1,2-ヒドロキシステアリル酸コレステリル、ジ-2-エチルヘキシル酸エチレングリコール、ジペンタエリスリトール脂肪酸エステル、モノイソステアリン酸N-アルキルグリコール、ジカプリン酸ネオペンチルグリコール、リンゴ酸ジイソステアリル、ジ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセリン、トリ-2-エチルヘキシル酸トリメチロールプロパン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、テトラ-2-エチルヘキシル酸ペンタエリスリトール、トリ-2-エチルヘキシル酸グリセリン、トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン、セチル2-エチルヘキサノエート、2-エチルヘキシルパルミテート、トリミリスチン酸グリセリン、トリ-2-ヘプチルウンデカン酸グリセライド、ヒマシ油脂肪酸メチルエステル、オレイン酸オイル、セトステアリルアルコール、アセトグリセライド、パルミチン酸2-ヘプチルウンデシル、アジピン酸ジイソブチル、N-ラウロイル-L-グルタミン酸-2-オクチルドデシルエステル、アジピン酸ジ-2-ヘプチルウンデシル、エチルラウレート、セバチン酸ジ-2-エチルヘキシル、ミリスチン酸2-ヘキシルデシル、パルミチン酸2-ヘキシルデシル、アジピン酸2-ヘキシルデシル、セバチン酸ジイソプロピル、コハク酸2-エチルヘキシル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、クエン酸トリエチルなどの合成エステル油、

1,3-ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、キシリトール、ソルビトール、マルチトール、コンドロイチン硫酸、ヒアルロン酸、ムコイチン硫酸、カロニン酸、アテロコラーゲン、コレステリル-1,2-ヒドロキシステアレート、乳酸ナトリウム、胆汁酸塩、D-1-ピロリドンカルボン酸塩、短鎖可溶性コラーゲン、ジグリセリン(EO)PO付加物、イサイヨバラ抽出物、セイヨウノキギ

リソウ抽出物、メリロート抽出物等の、前記以外の保湿剤、

エチルパラベン、ブチルパラベンなどの防腐剤、グリチルリチン酸誘導体、グリチルレチン酸誘導体、サリチル酸誘導体、ヒノキチオール、酸化亜鉛、アラントイン等の消炎剤、胎盤抽出物、グルタチオン、ユキノシタ抽出物などの美白剤、

オウバク、オウレン、シコン、シャクヤク、センブリ、バーチ、セージ、ビワ、ニンジン、アロエ、ゼニアオイ、アイリス、ブドウ、ヨクイニン、ヘチマ、ユリ、サフラン、センキュウ、ショウキュウ、オトギリソウ、オノニス、ローズマリー、ニンニク、トウガラシ、チンピ、トウキ、海藻、茶などの抽出物、

ローヤルゼリー、感光素、コレステロール誘導体、幼牛血液抽出物などの賦活剤、ノニル酸ワレニルアミド、ニコチン酸ベンジルエステル、ニコチン酸 β -ブトキシエチルエステル、カプサイシン、ジンゲロン、カンタリスチンキ、イクタモール、カフェイン、タンニン酸、 α -ボルネオール、ニコチン酸トコフェロール、イノシトールヘキサニコチネート、シ克蘭デレート、シンナリジン、トラゾリン、アセチルコリン、ベラパミル、セファランチン、 γ -オリザノール等の血行促進剤、

いおう、チアントールなどの抗脂漏剤、

アラビアガム、トラガカントガム、ガラクタン、グアガム、キャロブガム、カラヤガム、カラギーナン、ペクチン、カンテン、クインスシード（マルメロ）、アルゲコロイド（カッソウエキス）、デンプン（コメ、トウモロコシ、バレイショ、コムギ）、グリチルリチン酸などの植物系高分子、

キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、ブルラン等の微生物系高分子、コラーゲン、カゼイン、アルブミン、ゼラチンなどの動物系高分子、

ベントナイト、ケイ酸 AlMg （ビーガム）、ラポナイト、ヘクトライト、無水ケイ酸などの無機の水溶性高分子、

たとえばアラビアガム、カラヤガム、トラガカントガム、キャロブガム、クインスシード（マルメロ）、カゼイン、デキストリン、ゼラチン、ペクチン酸ナトリウム、アラギン酸ナトリウム、ローカストビーンガム、グアガム、タマリントガム、ジアルキルジメチルアンモニウム硫酸、キサンタンガム、ケイ酸アルミニウムマグネシウム、ベントナイト、ヘクトライトなどの増粘剤、

さらに、粉末成分としては、タルク、カオリン、雲母、絹雲母（セリサイト）、白雲母、金雲母、合成雲母、紅雲母、黒雲母、リチア雲母、バーミキュライト、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸ストロンチウム、タンゲステン酸金属塩、マグネシウム、シリカ、ゼオライト、硫酸バリウム、焼成硫酸カルシウム（焼セッコウ）、リン酸カルシウム、フッ素アパタイト、ヒドロキシアパタイト、セラミックパウダー、金属石鹼（ミリスチン酸亜鉛、パルミチン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム）、窒化ホウ素などの無機粉末、ポリアミド樹脂粉末（ナイロン粉末）、ポリエチレン粉末、ポリメタクリル酸メチル粉末、ポリスチレンとアクリル酸の共重合体樹脂粉末、ベンゾグアナミン樹脂粉末、ポリ四フッ化エチレン粉末、セルロース粉末などの有機粉末、酸化鉄（ベンガラ）、チタン酸鉄などの無機赤色系顔料、 γ -酸化鉄などの無機褐色系顔料、黄酸化鉄、黄土などの無機黄色系顔料、黒酸化鉄、カーボンブラック、低次酸化チタンなどの無機黒色系顔料、マンゴバイオレット、コバルトバイオレットなどの無機紫色系顔料、酸化クロム、水酸化クロム、チタン酸コバルトなどの無機緑色系顔料、群青、紺青などの無機青色系顔料、酸化チタンコーテッドマイカ、酸化チタンコーテッドオキシ塩化ビスマス、酸化チタンコーテッドタルク、着色酸化チタンコーテッドマイカ、オキシ塩化ビスマス、魚鱗箔などのパール顔料、アルミニウムパウダー、銅パウダーなどの金属粉末顔料、赤色201号、赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色220号、赤色226号、赤色228号、赤色405号、橙色203号、橙色204号、黄色205号、黄色401号、及び青色404号などの有機顔料、赤色3号、赤色104号、赤色106号、赤色227号、赤色230号、赤色401号、赤色505号、橙色205号、黄色4号、黄色5号、黄色202号、黄色203号、緑色3号及び青色1号などのジルコニウム、バリウム又はアルミニウムレーキ等の有機顔料、クロロフィル、 β -カロチンなどの天然色素、

香料、水、アルコール、チタンイエロー、カーサミン、紅花赤などの色剤などを必要に応じて適宜配合することができる。

請求の範囲

1. α -モノアルキルグリセリルエーテルと、ワックス類と、シリコーン油とを含有し、
シリコーン油が α -モノアルキルグリセリルエーテルと、ワックス類を除く油相中の10重量%以上であることを特徴とする水中油型乳化組成物。
2. 請求項1記載の組成物において、実質的に界面活性剤を含まないことを特徴とする水中油型乳化組成物。
3. 請求項1または2記載の水中油型乳化組成物において、さらに、高級アルコールを含有することを特徴とする水中油型乳化組成物。
4. 請求項1～3のいずれかに記載の水中油型乳化組成物において、さらに、水溶性高分子を含有することを特徴とする水中油型乳化組成物。
5. 請求項1～4のいずれかに記載の水中油型乳化組成物において、 α -モノアルキルグリセリルエーテルの配合量が0.2～15重量%であることを特徴とする水中油型乳化組成物。
6. 請求項1～5のいずれかに記載の水中油型乳化組成物において、ワックス類の配合量が0.2～20重量%であることを特徴とする水中油型乳化組成物。
7. 請求項1～6のいずれかに記載の水中油型乳化組成物において、 α -モノアルキルグリセリルエーテルのアルキル基が直鎖アルキル基であることを特徴とする水中油型乳化組成物。
8. 請求項7に記載の水中油型乳化組成物において、 α -モノアルキルグリセリルエーテルがバチルアルコールであることを特徴とする水中油型乳化組成物。
9. 請求項1～8のいずれかに記載の水中油型乳化組成物において、ワックス類が動植物ワックスであることを特徴とする水中油型乳化組成物。
10. 請求項9に記載の水中油型乳化組成物において、ワックス類が蜜ロウ、キャンデリラロウ、木ロウ、コレステロール、フィトステロール及びそれらの誘導体であることを特徴とする水中油型乳化組成物。
11. 請求項1～10のいずれかに記載の組成物において、さらに保湿剤を含有することを特徴とする水中油型乳化組成物。

12. 請求項11記載の水中油型乳化組成物において、保湿剤の配合量が35重量%以下であることを特徴とする水中油型乳化組成物。

13. 請求項11または12に記載の水中油型乳化組成物において、保湿剤がグリセリン、果糖、トリメチルグリシン、乳酸ナトリウム、ピロリドンカルボン酸ソーダからなる群より選択される一種又は二種以上であることを特徴とする水中油型乳化組成物。

14. 請求項1から13のいずれかに記載の組成物において、さらに皮膜形成剤及び紫外線防止剤を含有することを特徴とする水中油型乳化組成物。

15. 請求項14に記載の組成物において、皮膜形成剤の配合量は、組成物中0.01～50重量%であることを特徴とする水中油型乳化組成物。

16. 請求項14または15に記載の組成物において、紫外線防止剤の配合量は、組成物中0.01～30重量%であることを特徴とする水中油型乳化組成物。

17. α -モノアルキルグリセリルエーテルとワックス類と、シリコーン油からなることを特徴とする水中油型乳化剤。

18. 請求項17記載の水中油型乳化剤において、 α -モノアルキルグリセリルエーテルのアルキル基が直鎖アルキル基であることを特徴とする水中油型乳化剤。

19. 請求項18に記載の水中油型乳化剤において、 α -モノアルキルグリセリルエーテルがバチルアルコールであることを特徴とする水中油型乳化剤。

20. 請求項14～19のいずれかに記載の水中油型乳化剤において、ワックス類が動植物ワックスであることを特徴とする水中油型乳化剤。

21. 請求項20記載の水中油型乳化剤において、ワックス類が蜜ロウ、キャンデリラロウ、木ロウ、コレステロール、フィトステロール及びそれらの誘導体であることを特徴とする水中油型乳化剤。

22. 請求項1～16記載の組成物において、さらに粉体を5%以上含有することを特徴とするメーキャップ化粧料。

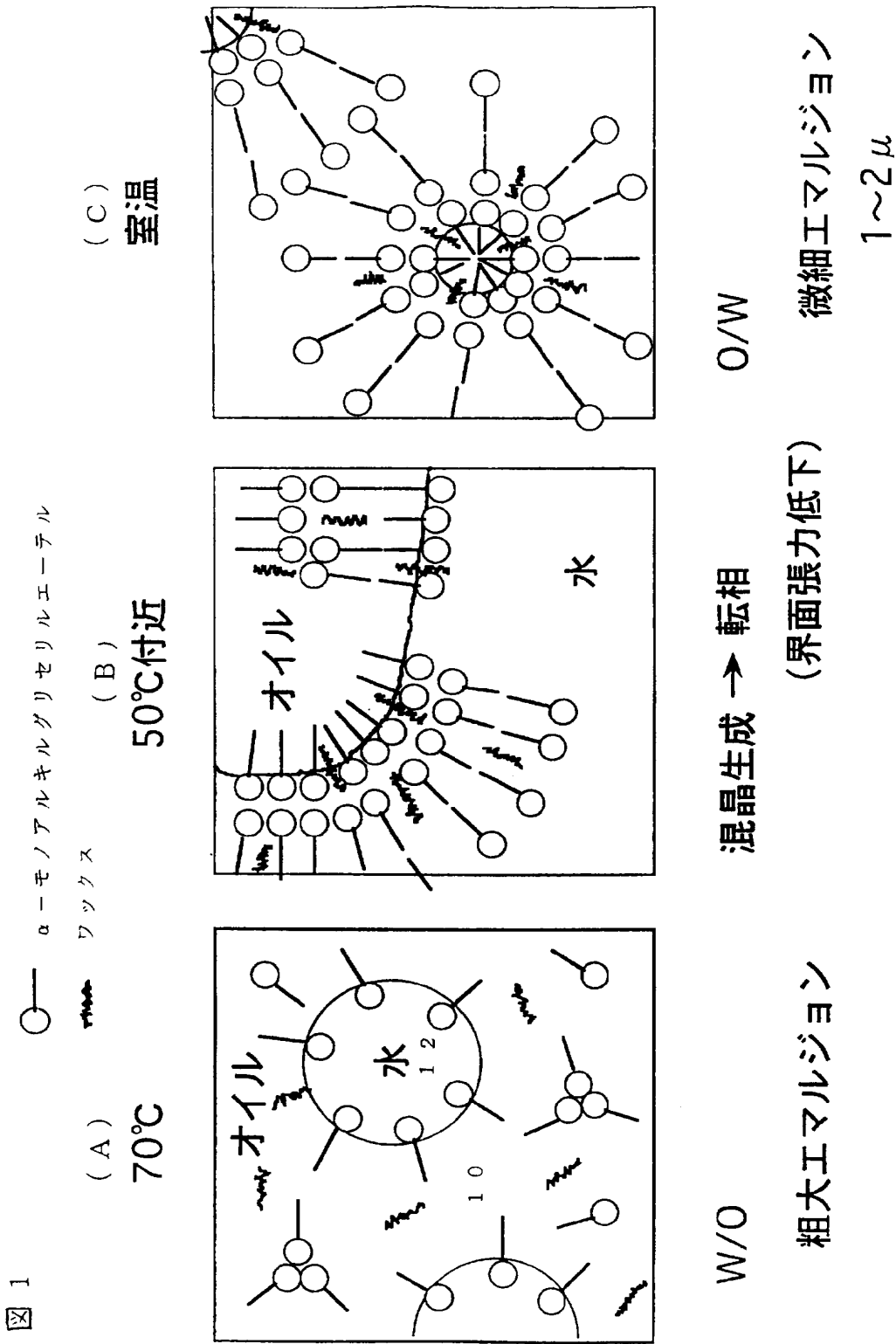
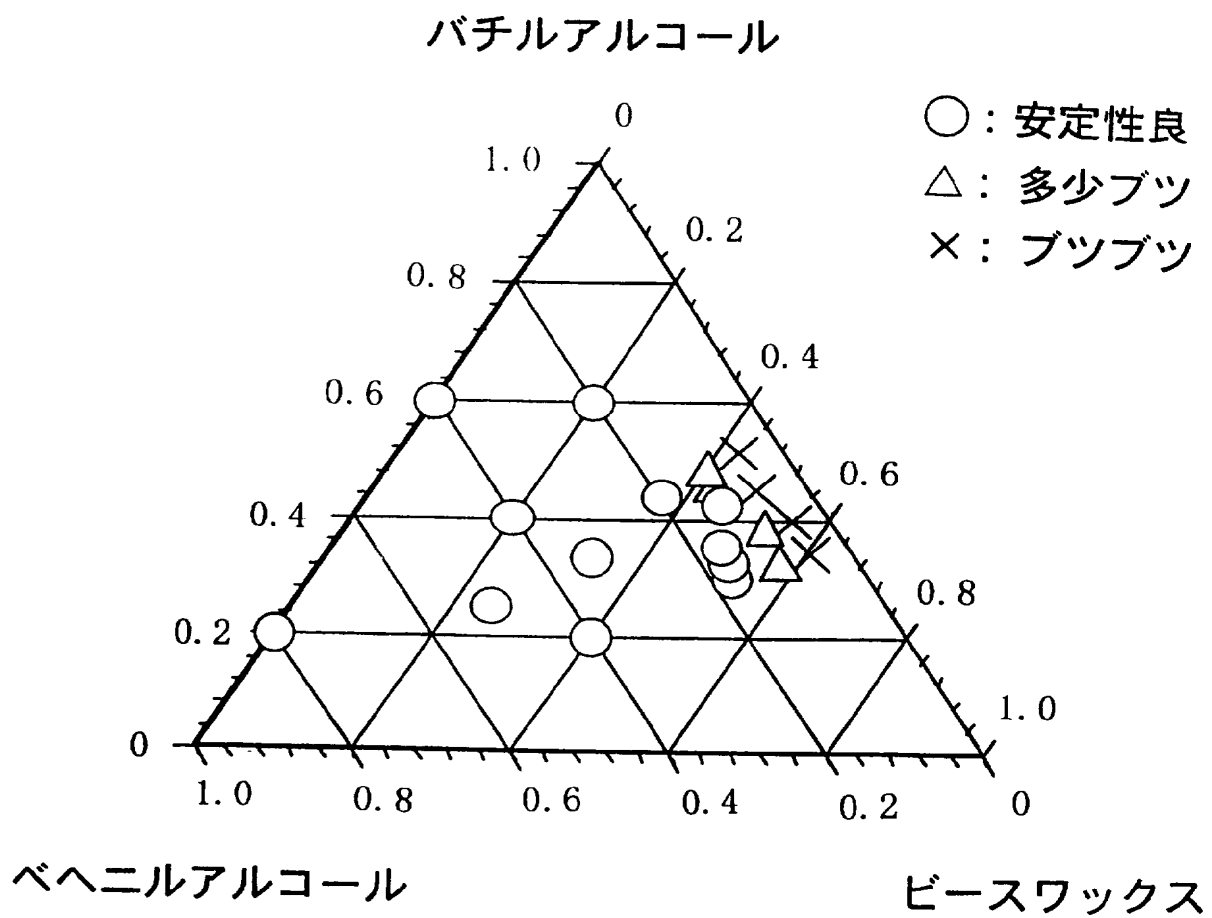


図 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/01690

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ A61K7/02, A61K7/00, B01J13/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ A61K7/02, A61K7/00, B01J13/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | |
|----------------------------|-------------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926 - 1997 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971 - 1997 |
| Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994 - 1997 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | JP, 4-124117, A (Kao Corp.), April 24, 1992 (24. 04. 92) (Family: none) | 1 - 22 |
| A | JP, 4-368313, A (Kao Corp.), December 21, 1992 (21. 12. 92) (Family: none) | 1 - 22 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

August 12, 1997 (12. 08. 97)

Date of mailing of the international search report

August 19, 1997 (19. 08. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ A61K7/02, A61K7/00, B01J13/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁶ A61K7/02, A61K7/00, B01J13/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1926-1997年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-1997年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-1997年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | JP, 4-124117, A (花王株式会社) 24. 4月. 1992 (24. 04. 92) (ファミリーなし) | 1-22 |
| A | JP, 4-368313, A (花王株式会社) 21. 12月. 1992 (21. 12. 92) (ファミリーなし) | 1-22 |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 08. 97

国際調査報告の発送日

19.08.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

富士 美香

4C 9271

電話番号 03-3581-1101 内線 6853